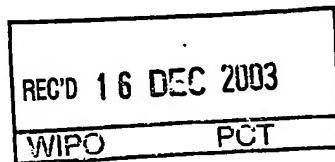




Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405986.7

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 02405986.7  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 15.11.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Verfahren zur Erzielung eines permanenten "Stone wash" Effekts auf textile Fasermaterialien

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s) revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

D06P/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of filing/Etats contractants désignés lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Verfahren zur Erzielung eines permanenten „Stone wash“ Effekts auf textilen Fasermaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzielung eines permanenten Stone-wash Effekts bzw. „wash out look“ oder „used look“ auf mit Naphtholfarbstoffen gefärbten textilen Fasermaterialien, insbesondere cellulosehaltigen Fasermaterialien.

Um textilen Fasermaterialien den „wash out look“ oder „used look“ zu verleihen, werden die entsprechenden textilen Fasermaterialien, insbesondere Baumwollgewebe, die in der Regel mit Indigo-Farbstoffen gefärbt wurden, einer Bleiche unterzogen und es wird ein sogenannter „Stone-Wash“ Prozess durchgeführt, wobei traditionell z.B. Bimssteine, Kiesel oder Sand zum Einsatz kommen. Eine neuere Methode zur Erzielung des „wash out look“ oder „used look“ ist durch den Einsatz von Cellulasen (Enzymen) gekennzeichnet. Dabei wird das gefärbte textile Gewebe, z.B. Jeans, entschlichtet und dann mit Cellulase behandelt. Vorteil der enzymatischen Methode ist, dass die Bleiche und der Einsatz von z.B. Bimsstein entfällt.

Ein grosser Nachteil der oben beschriebenen Verfahrensweisen ist, dass der Effekt aufgrund regelmässiger Haushaltswäsche durch Ausbluten bzw. Auswaschen und Abrieb des üblicherweise mit Indigo-Farbstoffen gefärbten textilen Materials nicht über eine längere Zeit haltbar ist. Dieser Nachteil wird mit dem erfindungsgemässen Verfahren überraschenderweise überwunden. Das erfindungsmässige Verfahren ist ein Verfahren zur Erzielung eines permanenten Stone-wash Effekts, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das textile Fasermaterial, vorzugsweise cellulosehaltiges Fasermaterial, mit Naphtholfarbstoffen in dem gewünschten Farnton färbt und anschliessend mit einem Stone-washed-Finish nachbehandelt.

Als textiles Fasermaterial wird in dem erfindungsgemässen Verfahren vorzugsweise cellulosehaltiges Fasermaterial, insbesondere Baumwolle, verwendet.

Ganz besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemässen Verfahren Denim eingesetzt. Denim ist ein Baumwoll-Körperstoff mit in der Regel blaugefärbter Kette und rohweissem Schuss. Die Kette wird vorzugsweise in der Schlichte gefärbt (z.B. Blue Jeans).

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erzeugten Naphtholfärbungen werden auf der Faser durch Vereinigung (Kupplung) zweier löslicher Komponenten, eines Naphtholats und einer diazotierten Base, erstellt. Die Base wird entweder in der Färberei selbst erzeugt oder als stabilisierte diazotierte Echtfarbe, als sog. Färbesalz von einem Farbstoffhersteller bezogen. Es gibt eine grosse Anzahl von Kombinationen, mit denen z.B. lebhafte Gelb-, Orange- und Rot-Nuancen zu erzielen sind, und wie sie bei den Indigofarbstoffen nicht herstellbar sind. Ferner sind natürlich alle Blaunuancen mit den Naphtholfarben zu erreichen. Die Naphtholfarben zeichnen sich durch gute Echtheiten, insbesondere Kochechtheit aus. Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erzielten Färbungen zeichnen sich ferner durch eine hervorragende Chlorehchtheit aus. Hervorzuheben ist, dass mit dem erfindungsgemässen Verfahren ein breites Spektrum an Farbnuancen eröffnet wird. Im Vergleich zu den Indigofarbstoffen, die bei jeder Haushaltswäsche nachbluten und dadurch keinen permanenten Effekt, wie z.B. den Stone-wash-Effekt, zulassen, werden mit dem erfindungsgemässen Verfahren Naphtholfärbungen erzielt, die kein Ausbluten des Farbstoffes aufweisen.

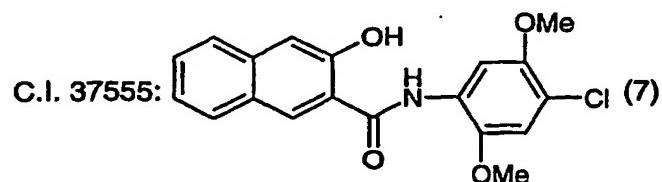
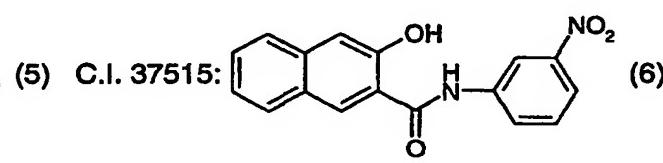
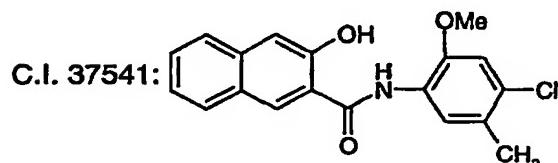
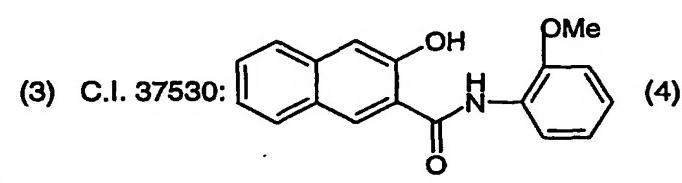
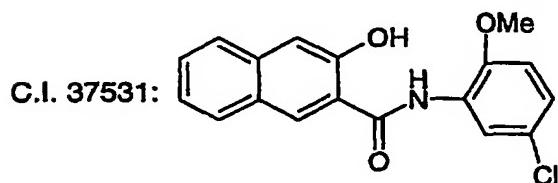
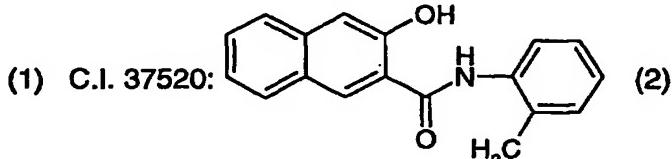
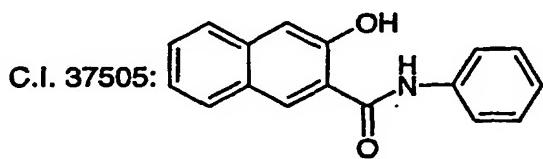
Ferner lassen sich die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Färbungen bzw. gefärbten und konfektionierten Textilien im Vergleich zu den mit Indigofarbstoffen gefärbten Waren besser ausrüsten (wie, z.B. die Ausrüstung mit Kunstarzen, um dem Gewebe eine Pflegeleicht-Ausrüstung zu verleihen, und/oder eine Teflon®-Ausrüstung, um dem Gewebe eine wasser-, öl- und schmutzabweisende Ausrüstung zu verleihen. Eine weitere interessante Ausrüstung ist die mit Schmirgelmaschinen, um z.B. mittels Schmirgelwalzen dem Gewebe einen Velourleder-Charakter zu verleihen, wobei durch Schleifen und somit Aufspleissen von Faserenden dieser Effekt erzielt wird.

Ausrüstungen von Textilien wie oben angegeben, sind z.B. beschrieben in EP-A-1 088 867, EP-A-1 225 269, EP-A-1 236 783, WO 86/02115, EP-A-0 325 918, EP-A-0 459 125, EP-A-0 491 248, EP-A-0 073 364.

Bei der Herstellung einer Naphtholfärbung ist auf die stöchiometrische Berechnung der Entwicklungskomponente (Diazokomponente bzw. Echtfärbesalz oder Echtfärbebase) und der Grundierungskomponente (Kupplungskomponente) zu achten, die miteinander zu einer Farbtiefe kuppeln, die in Gramm fixiertem Naphthol pro Kilogramm Ware (textiles Fasermaterial) angegeben wird. Die Lösevorschriften für Naphtholate und Echtfärbesalze sind genau einzuhalten. Naphthole lassen sich im Auszieh- und Foulardverfahren applizieren,

wobei die zweibadige Arbeitsweise, d.h. getrenntes Grundieren und Entwickeln, die üblicherweise angewendete Methode ist. Beim Ausziehverfahren ist das Flottenverhältnis genau einzuhalten, da der Anteil der von der Faser aufgenommenen Grundierungskomponente die Farbtiefe bestimmt. Um nach der Grundierung überschüssiges Naphtholat zu entfernen, wird vorteilhafterweise abgequetscht, abgeschleudert oder gespült. Für Denimartikel ist es üblich, Kettgarne in der Schlichte mit Naphtholen zu grundieren. Bei den verschiedenen Verfahrensweisen, den Naphtholfarbstoff zu entwickeln, hat sich ein kochendes Bad mit Seife oder speziellen Dispergiermitteln als vorteilhaft erwiesen.

Als Beispiele für Naphtholate zur Grundierung seien genannt, wobei ausser der Formel auch die C.I. Nummer gemäss Colour Index, The Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colourists, Third Edition, Volume 4, 1971 zur Charakterisierung angegeben ist:

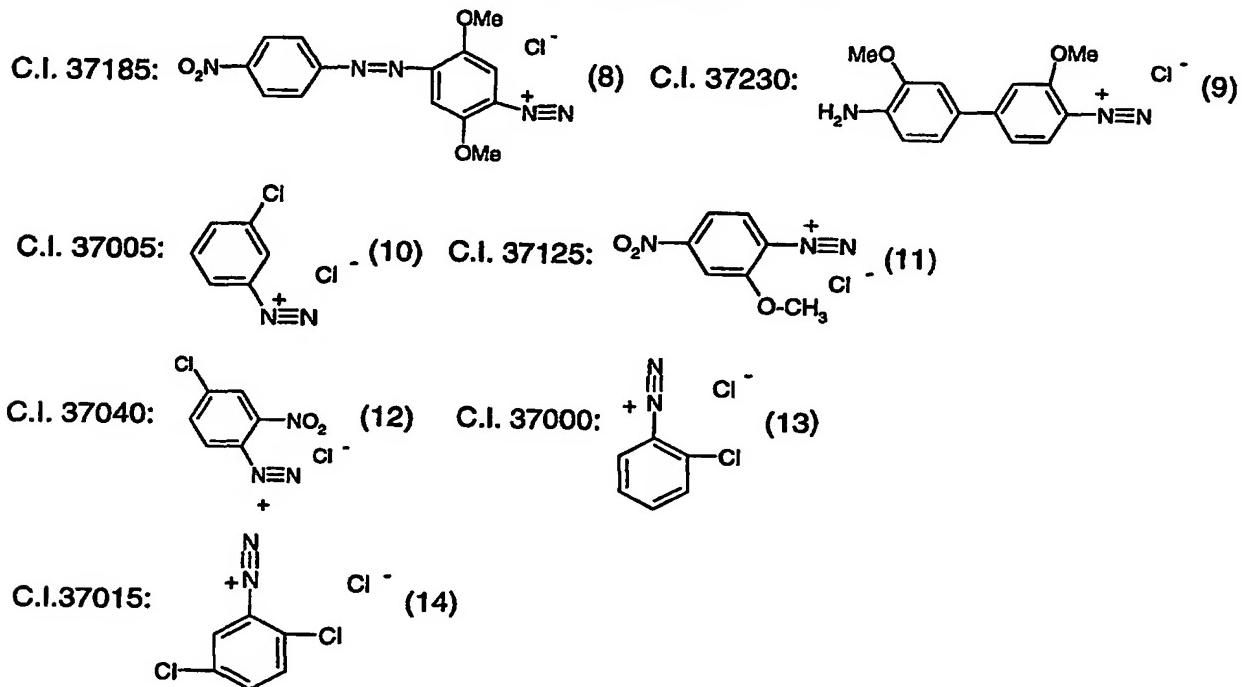


wobei -OMe -OCH<sub>3</sub> bedeutet.

Weitere Naphtholate bzw. Kupplungskomponenten zur Grundierung die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, sind z.B. im Colour Index, The Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colourists, Third Edition, Volume 4, 1971 dargestellt. Als Beispiele seien die Azoic Kupplungskomponenten

der Formeln mit den C.I. Nummern 37500, 37510, 37511, 37516, 37521, 37525, 37526, 37527, 37532, 37535, 37540, 37545, 37550, 37558, 37559, 37560, 37565, 37566, 37567, 37568, 37569, 37570, 37575, 37580, 37585, 37590, 37595, 37600, 37605, 37608, 37610, 37611, 37613, 37614, 37615, 37620 und 37625 genannt.

Als diazotierte Echtbasen, bzw. sogenannte Färbesalze kommen z.B. die folgenden Salze in Betracht, wobei ausser der Formel auch die C.I. Nummer gemäss Colour Index, The Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colourists, Third Edition, Volume 4, 1971 zur Charakterisierung angegeben ist:



Weitere diazotierte Echtbasen bzw. Färbesalze die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, sind z.B. im Colour Index, The Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colourists, Third Edition, Volume 4, 1971 dargestellt. Als Beispiele seien die diazierten Echtbasen bzw. Färbesalze der Formeln mit den C.I. Nummern, 37020, 37025, 37030, 37035, 37045, 37050, 37055, 37060, 37065, 37070, 37075, 37077, 37080, 37085, 37090, 37095, 37100, 37100, 37105, 37107, 37110, 37111, 37112, 37115, 37120, 37130, 37135, 37136, 37140, 37145, 37150, 37151, 37155, 37160, 37161, 37165, 37170, 37175, 37180, 37190, 37195, 37200, 37205, 37210, 37215, 37220, 37225, 37235, 37240, 37245, 37250, 37255, 37260, 37265, 37270 und 37275 genannt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Kettgarn mit einem Naphtholat grundiert, anschliesseln mit rohweissem Baumwollgarn verwebt, dann unter Zugabe eines Diazosalzes die Farbe auf dem Gewebe entwickelt, und das gefärbte Gewebe, vorteilhafterweise nach der Konfektionierung, z.B. als Jeans, mit einem Stone-wash-Finish nachbehandelt.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass dass man das Baumwoll-Kettgarn mit einem Naphtholat als Kupplungskomponente grundiert, wobei die Grundierung vorteilhafterweise in der Schlichte vorgenommen werden kann, anschliesseln mit rohweissem Baumwollgarn verwebt, dann unter Zugabe eines Diazosalzes die Farbe auf dem Gewebe entwickelt, das gefärbte Gewebe konfektioniert und dann die konfektionierte Ware mit einem Stone-wash-Finish nachbehandelt.

Eine ganz besonders wichtige Verfahrensweise des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Baumwoll-Kettgarn mit einem Naphtholat während der Schlichtebehandlung grundiert, anschliessend mit rohweissem Baumwollgarn verwebt, dann unter Zugabe eines Diazosalzes die Farbe auf dem Gewebe entwickelt, das gefärbten Gewebe konfektioniert und dann die konfektionierte Ware mit einem Stone-wash-Finish nachbehandelt.

Das Schlichten erfolgt nach an sich bekannten Verfahren. Das Wesen des Schlichtens besteht darin, dass die Kettfäden durch eine Dispersion von z.B. gequollener Stärke oder einem sonstigen Klebstoff wie z.B. Leim oder Celloloseäther hindurchlaufen, so dass die den Faden zusammensetzenden Einzelfasern innig miteinander verklebt sind und insbesondere die von der garnoberfläche abstehenden Faserenden an den Fadenkern angeklebt werden. Dadurch erhält der Faden eine grössere Reissfestigkeit und Scheuerfestigkeit, so dass der Webprozess weniger oft eine Unterbrechung durch Kettfadenbrüche erfährt. Die Schlichte ist ausführlich in der Literatur beschrieben, so z.B. in dem Lehrbuch der Textilchemie von Hermann Rath, 2. Auflage 1963, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, Seiten 45 und 203 ff und im Lexikon für Textilveredlung von H.K. Rouette, Band 3, 1995, Laumann-Verlag Dülmen, Seiten 1890 ff. Als Beispiel einer Schlichterezeptur sei die

Dispersion einer Stärke, insbesondere einer modifizierten Stärke, wie z.B. Extrasize CM, zusammen mit einem Weichmachungsmittel, wie z.B. Basasoft LB 394 genannt.

Für das Stone-wash-Finish ist besonders bevorzugt, dass der Effekt durch die Wäsche mit Steinen oder Sand erzielt wird.

Für das Stone-wash-Finish ist ebenfalls besonders bevorzugt, dass der Effekt durch enzymatische Nachbehandlung erzeugt wird.

Die Stone-wash-Nachbehandlung kann auf übliche Weise erfolgen, wie sie z.B. in der DE-C1-36 42 593, WO 90/02790, WO 95/09225 oder WO 01/57173 beschrieben ist. Beispielsweise wird in einer handelsüblichen Waschmaschine 60 kg blauer Jeansstoff (Denim) zusammen mit 60 kg Gasbetonstein, Wasser und einem handelsüblichen Waschmittel bei 60 bis 70°C während 60 Minuten gewaschen. Nach dem Waschen wird der so behandelte Stoff durch Spülen vom Waschmittel und den Steinen befreit. Der getrocknete Stoff ist nach der Behandlung deutlich aufgehellt und weist den gewünschten „stone-wash“-Effekt auf.

Die aus dem textilen Fasermaterial durch das Stone-wash-Finish herausgewaschene und abgeriebene Farbe kann durch erneuten Farbauftrag, insbesondere durch Färben oder Sprühen, so behandelt werden, dass auf dem Fasermaterial unterschiedliche Farbnuancen bzw. Farbverläufe entstehen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des weiteren nachträglichen Farbauftrags ist dadurch gekennzeichnet, dass mit dem Farbauftrag ein von der Grundfarbe mit dem Naphtholfarbstoff unterschiedlicher Farbton erzielt wird.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung von Naphtholfarbstoffen bei der Herstellung von Denim-Ausrüstung zur Erzielung des Stone-wash-Finish Effekts.

Als textile Fasermaterialien kommen insbesondere hydroxylgruppenhaltige Fasermaterialien in Betracht. Bevorzugt sind cellulosehaltige Fasermaterialien, die ganz oder teilweise aus Cellulose bestehen. Beispiele sind natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Leinen oder Hanf und regenerierte Fasermaterialien wie z.B. Viskose sowie Lyocell. Besonders be-

vorzugt sind hierbei Viskose oder vorzugsweise Baumwolle und ganz besonder bevorzugt Denim. Als weitere Fasermaterialien seien Wolle, Seide, Polyvinyl, Polyacrylnitril, Polyamid, Aramid, Polypropylen und Polyurethan genannt. Die genannten Fasermaterialien liegen vorzugsweise als Garn vor.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Färbungen weisen eine sehr gute Lichtechnik und gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärb- und Schweißechtheiten auf. Hervorzuheben sind die sehr guten Nassechtheiten, wie die Kochechtheit, und die ausgezeichnete Chlorechtheit.

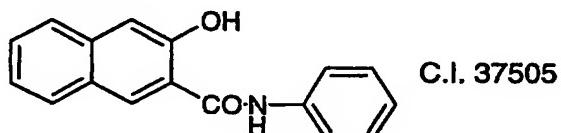
Die nachfolgend angegebenen Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne die Erfindung auf die konkret angegebenen Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1: Herstellung einer dunkelblauen Naphthalimidfärbung auf 100% eines Baumwoll-Kettgarns mit anschliessendem Verweben mit rohweissem Baumwoll-Schussgarn.

Eine Lösung zur Grundierung des Kettgarns wird wie folgt hergestellt:

Lösung 1: In 27l Wasser werden bei 75°C gelöst:

20 g/l Naphthalimid RC der Formel (1)



10 g/l eines Schutzkolloids, wie z.B. IGRASOL® DN

0,3 g/l eines Entlüfters, wie z.B. ALBATEX® FFC

0,2 g/l eines Netzmittels, wie z.B. CIBAFLOW® PAD

Diese Lösung wird auf 40l aufgefüllt.

Eine Schlichterezeptur, Lösung 2, wird durch Lösen von

133,4 g/l einer modifizierten Stärke, wie z.B. Extrasize CM

10,0 g/l eines Weichmachers, wie z.B. Basosoft LB 394

in 45 l Wasser bei 90°C hergestellt und anschliessend auf 60 l aufgefüllt.

Lösung 1 und Lösung 2 werden gemischt und der Schlichtemaschine zugeführt. Die

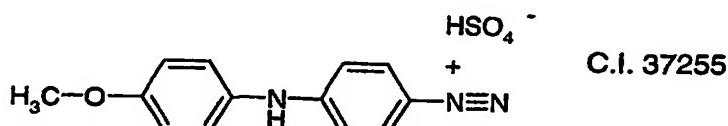
Imprägnierung erfolgt bei ca. 92°C, die Geschwindigkeit beträgt 35 m/Minute, die

Flottenaufnahme ist ca. 100%. Nach Trocknung beträgt die Feuchtigkeit ca. 8 Gew.-%

und der Trockengehalt der Schlichte im Garn ist 5,6 Gew.-%

Anschliessend wird das grundierte Baumwoll-Kettgarn mit rohweissem Baumwoll Schussgarn verwoben. Insgesamt werden 3750 m Baumwoll-Kettgarn verarbeitet, die zur Herstellung von 2900m Gewebe führt. Das erhaltene Gewebe hat ein Metergewicht von 636 g bei einer Breite von 1,5 m.

Eine dunkelblaue Nuance auf 700 m des Gewebes wird wie folgt entwickelt:  
100 g/l Diazoechtblau VBN der Formel



und 6,5 g/l eines Dispergators, wie z.B. IRGASOL® NA, werden kalt in 40 l Wasser gelöst. Auf dem Foulard erfolgt die Imprägnierung mit einer Flottenaufnahme von ca. 70% und einer Geschwindigkeit von 30 m/Minute. Nach Spülen und Seifen der entwickelten Färbung auf einer kontinuierlichen Waschanlage und anschliessender Trocknung des gefärbten Gewebes erhält man eine dunkelblaue Färbung.

Das so erhaltene gefärbte Gewebe wird zu Jeans (weitere Möglichkeiten sind die Konfektionierung zu Kleidungsstücken wie z.B. Hemden oder Jacken) konfektioniert.

Anschliessend wird dem gefärbten und konfektionierten Kleidungsstück in einem Waschprozess der „Stone-wash-Effekt“ wie folgt verliehen:

In einer handelsüblichen Waschmaschine werden 10 kg der wie oben angegeben blaugefärbten Jeans (Denim) zusammen mit 10 kg Gasbetonsteinen, 40 Liter Wasser und einem handelsüblichen Waschmittel bei 60 bis 70°C während 60 Minuten gewaschen.

Anschliessend werden die so behandelten Jeans gespült, um das Waschmittel und Steine zu entfernen und dann getrocknet. Die getrockneten Jeans sind nach der Behandlung deutlich aufgehellt und weisen den gewünschten „stone-wash“-Effekt auf.

Der Effekt bleibt auch nach mehrmaliger Haushaltswäsche unverändert erhalten, da die Jeans keinen weiteren Farbstoff ausbluten.

Wenn man wie in Beispiel 1 angegeben verfährt, jedoch bei ansonsten identischer Vorgehensweise anstelle des Naphthanilid RC eine äquimolare Menge einer der in der Tabelle

1, Spalte 2, angegebenen Kupplungskomponenten zusammen mit einer der in der Tabelle 1, Spalte 3, angegebenen Diazoechtbasen in äquimolarer Menge einsetzt, erhält man in der angegebenen Nuance, vgl. Spalte 4, gefärbte Textilien, die den gewünschten Stone-wash-Effekt aufweisen, und die in nachfolgenden Wäschchen nicht weiter nachbluten und die ausgezeichnete Echtheiten aufweisen.

Tabelle 1:

Beispiel	Kupplungskomponente bzw. Naphtholat	Diazoechbase bzw. Färbesalz	Nuance auf Baumwolle
2			scharlach
3			blau
4			bordeaux
5			rot
6			schwarz
7			orange

Beispiel	Kupplungskomponente bzw. Naphtholat	Diazoechbase bzw. Färbesalz	Nuance auf Baumw rot
8			
9			bordeau
10			rot
11			scharlach
12			schwarz
13			schwarz

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzielung eines permanenten Stone-wash-Effekts auf textilen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass textile Fasermaterialien mit Naphtholfarbstoffen gefärbt werden, und anschliessend das gefärbte textile Fasermaterial mit einem Stone-wash-Finish nachbehandelt wird.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das textile Fasermaterial cellulosehaltiges Fasermaterial, insbesondere Baumwolle, ist.
3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Denim verwendet wird.
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Kettgarn mit einem Naphtholat grundiert, anschliesseln mit rohweissem Baumwollgarn verwebt, dann unter Zugabe eines Diazosalzes die Farbe auf dem Gewebe entwickelt, und das gefärbte Gewebe mit einem Stone-wash-Finish nachbehandelt.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Baumwoll-Kettgarn mit einem Naphtholat grundiert, anschliesseln mit rohweissem Baumwollgarn verwebt, dann unter Zugabe eines Diazosalzes die Farbe auf dem Gewebe entwickelt, das gefärbten Gewebe konfektioniert und dann die konfektionierte Ware mit einem Stone-wash-Finish nachbehandelt.
6. Verfahren genäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Baumwoll-Kettgarn mit einem Naphtholat während der Schlichtebehandlung grundiert, anschliessend mit rohweissem Baumwollgarn verwebt, dann unter Zugabe eines Diazosalzes die Farbe auf dem Gewebe entwickelt, das gefärbten Gewebe konfektioniert und dann die konfektionierte Ware mit einem Stone-wash-Finish nachbehandelt.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Stone-wash-Finish bei der Wäsche mit Steinen oder Sand erzielt wird.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Stone-wash-Finish durch enzymatische Nachbehandlung erzeugt wird.

- 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an das Stone-wash-Finish auf das gefärbte und behandelte Gewebe ein weiterer Farbstoff aufgetragen wird.**
- 10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbauftrag durch Färben oder Sprühen erfolgt.**
- 11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass mit dem Farbauftrag ein von der Grundfarbe mit dem Naphtholfarbstoff unterschiedlicher Farbton erzielt wird.**
- 12. Verwendung von Naphtholfarbstoffen bei der Herstellung von Denim-Ausrüstung zur Erzielung des Stone-wash-Finish Effekts.**

Zusammenfassung

**Ein Verfahren zur Erzielung eines permanenten Stone-wash-Effekts auf textilen Fasermaterialien, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die textilen Fasermaterialien mit Naphtholfarbstoffen gefärbt, und anschliessend das gefärbte textile Fasermaterial mit einem Stone-wash-Finish nachbehandelt wird. Es werden sehr echte Färbungen mit einem permanentem Stone wash Finish erhalten.**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/12387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 D06P1/12 D06P3/68 D06P5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 D06P C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 843 041 A (NOVONORDISK AS) 20 May 1998 (1998-05-20) page 3, line 34 - line 35 example 1 claims 1,3 ---	1-3,7,8, 10,12
X	WO 94 06962 A (BURLINGTON INDUSTRIES INC) 31 March 1994 (1994-03-31) page 5, line 17 - line 30 page 6, line 16 - line 33 examples ---	1-3,7,8, 10,12
A	EP 0 362 729 A (HOECHST AG) 11 April 1990 (1990-04-11) page 2, line 1 - line 46 examples ---	1-12 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search  26 February 2004	Date of mailing of the International search report  04/03/2004
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Fiocco, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/12387

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 496 810 A (HOECHST AG) 5 January 1978 (1978-01-05) page 1, line 57 -page 2, line 19 examples -----	1-12
A	GB 838 339 A (FREDERICK RICHARD ALSBERG;ICI LTD) 22 June 1960 (1960-06-22) page 1, line 12 - line 17 examples -----	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 03/12387

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0843041	A	20-05-1998	EP US	0843041 A1 5958082 A		20-05-1998 28-09-1999
WO 9406962	A	31-03-1994	US AU WO	5350423 A 4931393 A 9406962 A1		27-09-1994 12-04-1994 31-03-1994
EP 0362729	A	11-04-1990	DE EP JP	3833479 A1 0362729 A1 2118183 A		26-04-1990 11-04-1990 02-05-1990
GB 1496810	A	05-01-1978	DE BE CH CH FR IT	2449783 A1 834664 A1 597420 B5 1340175 A 2288184 A1 1043466 B		18-03-1976 20-04-1976 14-04-1978 30-06-1977 14-05-1976 20-02-1980
GB 838339	A	22-06-1960	NONE			